

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-202449

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl. C22C 38/00
B01J 32/00
B01J 35/04
B21B 1/40
C21D 8/02
C21D 9/46
C22C 38/18

(21)Application number : 04-138830

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 29.05.1992

(72)Inventor : SHIMIZU HIROSHI
HASUNO SADAO
KAWABATA YOSHIKAZU
TOGASHI FUSAO

(30)Priority

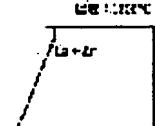
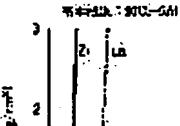
Priority number : 03124361 Priority date : 29.05.1991 Priority country : JP
03124363 29.05.1991 JP
03286071 31.10.1991 JP

(54) MANUFACTURE OF FE-CR-AL ALLOY EXCELLENT IN OXIDATION RESISTANCE
AND HIGH-TEMPERATURE BRITTLENESS RESISTANCE, CATALYTIC CARRIER AND
ALLOY FOIL USING THE ALLOY

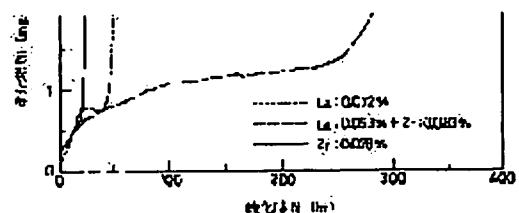
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the method for manufacturing an Fe-Cr-Al alloy excellent in oxidation resistance and high temp. brittleness resistance, a catalytic carrier using it and alloy foil.

CONSTITUTION: An alloy contg., by weight $\leq 0.05\%$ C, $\leq 0.02\%$ N, $\leq 0.5\%$ Si, $\leq 1.0\%$ Mn, 10 to 28% Cr, 1 to 10% Al and 0.0003 to 0.010% B and furthermore contg. 0.01 to 0.20% La



and 0.01 to 1.0% as well as satisfying the inequality (I) ($0.1 \leq \text{Zr\%}/\text{La\%} \leq 20$) and the balance Fe with inevitable impurities is constituted. The objective catalytic carrier formed with the foil having $\leq 0.2\text{mm}$ thickness obtd. by rolling the said alloy is obtd.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202449

(13)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl ⁵	類別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 38/00	3 0 2 Z	7217-4K		
B 01 J 32/00				
35/04	3 2 1 D	7821-4G		
B 21 B 1/40		7362-4E		
C 21 D 8/02		D 7412-4K		

審査請求 未請求 求求項の数 8(全 17 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平4-138830	(71)出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22)出願日	平成4年(1992)5月29日	(72)発明者	清水 寛 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
(31)優先権主張番号	特願平3-124361	(72)発明者	星野 貞夫 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
(32)優先日	平3(1991)5月29日	(74)代理人	弁理士 渡辺 望穂 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願平3-124363		
(32)優先日	平3(1991)5月29日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願平3-286071		
(32)優先日	平3(1991)10月31日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に統く

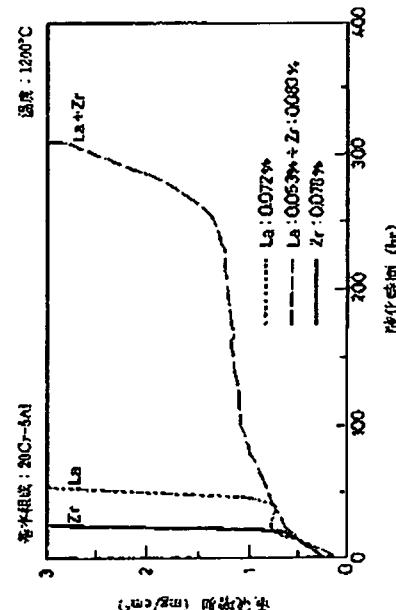
(54)【発明の名称】 耐酸化性および耐高温脆化性に優れたFe-Cr-Al合金、それを用いた触媒担体ならびに合金の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 耐酸化性および耐高温脆化性に優れたFe-Cr-Al合金、それを用いた触媒担体ならびに合金の製造方法の提供。

【構成】 C: 0.05重量%以下、N: 0.02重量%以下、Si: 0.5重量%以下、Mn: 1.0重量%以下、Cr: 10~28重量%、Al: 1~10重量%、B: 0.0003~0.010重量%を含有し、さらにLa: 0.01~0.20重量%、Zr: 0.01~1.0重量%を含有し、かつ(1)式を満足し、 $0.1 \leq [Zr \text{ 重量\%}] / [La \text{ 重量\%}] \leq 2.0$ ………(1)

残部Feおよび不可避的不純物よりなる合金とそれを圧延した0.2mm以下の箔を用いて組み立てられた触媒担体。



(2)

特開平5-202449

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】

C : 0.05重量%以下, N : 0.02重量%以下,
 Si : 0.5重量%以下, Mn : 1.0重量%以下,
 Cr : 10~28重量%, Al : 1~10重量%, * 0.1≤[Zr重量%] / [La重量%] ≤20……(1)

残部Feおよび不可避的不純物よりなる、耐酸化性および耐高温脆化性に優れたFe-Cr-Al合金。

【請求項2】さらに、Tiを0.05重量%未満含有する請求項1に記載のFe-Cr-Al合金。

【請求項3】Ca、Mgのうち1種または2種をそれぞれ0.5重量%以下含有する請求項1または2に記載のFe-Cr-Al合金。

【請求項4】

Laを除くランタノイド: 0.2重量%以下

Y: 0.5重量%以下

Hf: 0.3重量%以下

から選ばれた1種または2種以上を含有する請求項1~3のいずれかに記載のFe-Cr-Al合金。

【請求項5】Nb、V、Taから選ばれた1種または2種以上を合計で1.0重量%以下含有する請求項1~4のいずれかに記載のFe-Cr-Al合金。

【請求項6】請求項1~5のいずれかに記載のFe-Cr-Al合金を圧延したり、2mm以下の中を用いて組み立てられた排ガス浄化触媒コンバーター用触媒担体。

【請求項7】請求項1~5のいずれかに記載のFe-Cr-Al合金のスラブに熱間圧延を行った後で焼純を行い、さらに圧下率30%以上の冷間圧延と800~1200°Cの温度での焼純を1回以上行うことを特徴とする耐酸化性および耐高温脆化性に優れたFe-Cr-Al合金板の製造方法。

【請求項8】Fe-Cr合金またはFe-Cr-Al合金よりなる素地板に、Alまたはさらに所定の元素を含有するAl合金を表面に付着させ、不活性あるいは還元性雰囲気内で加熱して、前記付着成分を前記素地板中に拡散させて、請求項1~5に記載の合金組成とした合金板に、さらに圧下率30%以上の冷間圧延と800~1200°Cの温度での焼純を1回以上行うことを特徴とする耐酸化性および耐高温脆化性に優れたFe-Cr-Al合金板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス浄化触媒コンバーターにおける触媒担体として代表的に使用される耐酸化性合金鋼に係り、特に高温での耐久性に優れたFe-Cr-Al合金およびそれを用いた排ガス浄化触媒コンバーターの触媒担体ならびに合金板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】排ガス浄化触媒コンバーターは、燃料と

* B : 0.0003~0.010重量%

を含有し、さらに

La : 0.01~0.20重量%,

Zr : 0.01~1.0重量%

を含有し、かつ(1)式を満足し、

0.1≤[Zr重量%] / [La重量%] ≤20……(1)

空気を混じし燃焼させた時に生成するNOx、HC、COなどの有害ガスを無害化するために使用される。この触媒反応は発熱反応であるためコンバーターの温度は上昇する。また最近では、触媒反応の効率向上のためコンバーターを燃焼環境に近い位置に設置し高温の排ガス中で触媒反応を起こさせる例が多く見られ、高温環境にさらされるばかりでなく、急加熱と急冷却が繰り返されるため非常に大きい熱衝撃を受ける。このような非常に厳しい条件下で使用される触媒コンバーター用材料としては、セラミックスが熱衝撃に弱く使用に耐えないため、耐酸化性に優れるFe-Cr-Al合金などの金属材料が使用される。Fe-Cr-Al合金としては特開昭48-41918号、特開昭58-177437号、特公平2-58340号、特公昭62-14626号、特開昭64-30653号、特開平1-115455号、特開平2-303605号等が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらに示されている材料には以下の問題がある。特開昭48-41918号では、LaとZrを複合含有しかつBを添加しているが、結晶粒粗大防止のためTiを必須添加として量的に多く添加している。本発明によれば、Bは耐高温脆化性向上させる効果がきわめて大きく、耐破損性を必要とする触媒コンバーター用のメタルハニカム材には適量含有が必要であることが確認された。しかし、Tiは少量の含有によってもBの耐高温脆化性向上効果を無効とする作用が強いためハニカム板は高温脆化を招き、エンジンに近い位置に設置される触媒コンバーター用のメタルハニカム材とした場合、厳しい熱衝撃のためハニカムが容易に破損してしまう。従って、特開昭48-41918号におけるTiの多量含有は上述のメタルハニカム材として致命的な欠陥を招く。

【0004】特開昭58-177437号および特公平40-2-58340号ではLaとZrを複合含有しているが、Laの含有量を0.05重量%以下としているので複合含有の効果が発揮されず、十分な耐酸化性が得られないうえに、Bを含有していないので高温脆化を招く。特公昭62-14626号、特開昭64-30653号、特開平1-115455号および特開平2-303605号では、同じくBを含有していないので高温脆化を招く。

【0005】従って、これらの材料を板厚0.2mm以下の板として触媒コンバーター用ハニカム材として使用した場合には、耐酸化性が不十分であるため短時間で異

(4)

特開平5-202449

5

6

出した。

【0016】すなわち、図1からも推察されるように、La、Zrの一方の含有量に対し他方の含有量が極端に少なくなると、単独含有の場合と同様に耐酸化性が著しく劣化するため、LaとZrの含有量の比は一定の範囲内にある必要があることを見出した。

【0017】本発明者らは、0.005wt%C、0.005wt%N、20wt%Cr、5wt%A1、0.1wt%S、0.2wt%Mn、0.002wt%B*

0.1≤[Zr重量%]/[La重量%]≤2.0………(1)

【0018】本発明では、耐酸化性の改善に関して(1)式が最も重要な関係である。すなわち、LaとZrを含有したFe-Cr-A1合金において(1)式を満足することが高温における耐酸化性を改善するための最も重要な関係である。ただし、(1)式を満足してもLa、Zrの単独含有量が少なすぎると十分な効果が発揮されない。そのためにはLa、Zrとともに0.1重量%以上の含有が必要である。また、LaとZrはそれぞれ0.1重量%以上の含有量で(1)式を満足されればその効果が十分発揮させることができる。しかし、Laは固溶限が小さく、0.20wt%を超えて含有すると金属Laが粒界に析出するため、含有量に見合った耐酸化性が得られなくなるほか、熱間および冷間での加工性を著しく劣化させるので、含有量の上限を0.20重量%に限定する必要がある。また、Zrは、過剰に含有させるとFe、ZrやFe、Zrなどの金属間化合物を形成するため、逆に耐酸化性を劣化したり熱間および冷間での加工性を劣化するので、含有量の上限を1.0重量%に限定する必要がある。

【0019】次に本発明者らは、Fe-Cr-A1合金について、耐高温脆化性について検討を行った。その結果、Fe-Cr-A1合金に対しては特にBの添加が有効であることがわかった。本発明者らは、0.005wt%C、0.005wt%N、20wt%Cr、5wt%A1、0.1wt%La、0.1wt%Zr、0.25wt%S、0.4wt%Mnを含有し、残部Feおよび不可逆的不純物よりなる組成を基準とし、Bの含有量を変化させた合金の板厚50μm箔を加工してハニカム状とし、後述する大気中での繰り返し酸化試験を行った。

【0020】耐高温脆化性の評価は、繰り返し酸化試験に対して破損を生じた繰り返し回数を各供試材について求め、Bを含有させていない合金に対する比をとり、これを耐高温脆化性比と定義し、この値の比較により行った。図3に、上記繰り返し試験を行った場合の供試材の耐高温脆化性比とB含有量の関係を示す。図3より、B

*を含有し、残部Feおよび不可逆的不純物よりなる合金の、板厚50μmの箔の耐酸化寿命比(後述する実施例で定義される)に及ぼすZr含有量としLa含有量の比([Zr含有量]/[La含有量]の値)の影響を、La:0.01~0.2重量%、Zr:0.01~1.0重量%の範囲で調査した結果、図2に示すように、LaとZrの含有量の間に(1)式の関係がある時に優れた耐酸化性が得られることを見出した。

0.1≤[Zr重量%]/[La重量%]≤2.0………(1)

粒界に偏析したBが粒界のエネルギーを低下させて粒界を析出サイトとする化合物の析出を防止し、粒界強度を上げるために脆化が防止できる。一方、多量に含有した場合にはB自身の粒界のエネルギーを低下させる効果によって粒界の強度が低下して脆化してしまうと考えられる。以上のように、メタルハニカムの高温での脆化を防止するためには、Bを含有することが必要である。

【0022】さらに本発明者らは、Bの耐高温脆化性効果について詳細を調査した結果、より厳しい熱衝撃を受ける試験条件下ではTiの存在によりBの耐高温脆化性の向上効果が無効となることが明らかとなった。すなわち、図3の実験に用いた試料の合金成分に対し、Tiを0.05重量%以上含有させた合金の板厚50μmの箔で作製したメタルハニカムに対して後述する熱衝撃試験を行った場合、供試材の耐高温脆化性比はすべての合金で1.0となってしまった。すなわち、Tiの0.05重量%以上の含有によりBの耐高温脆化性向上効果が無効となることを示している。この事実は、後述する実施例において示される。この理由については明らかではないが、TiCなどが粒界に優先析出して上述したBの粒界のエネルギーを低下させる効果をなくすためと思われる。従って、Bの耐高温脆化性を向上させる効果を発揮させるためには、Tiを含有させないか、あるいは含有させるとしても、Ti含有量を0.05重量%未満、好ましくは0.03重量%以下に抑えることが必要である。

【0023】以下に、その他の合金元素の作用および数量限定期限について説明する。

【0024】Cr:Crは、A1の耐酸化性を向上させる効果を助ける役割を待つばかりでなくCr自体が耐酸化性を向上させる効果を有する元素であり、これらの効果を十分発揮させるために1.0重量%以上の含有が必要である。Crの耐酸化性向上効果は、含有量の増加に伴って増加し、特に1.8重量%以上含有することで優れた耐酸化性が得られるが、2.8重量%を超えて含有すると、韌性および延性が低下し製造性が低下するので範囲

JP,05-202449,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL RELOAD PREVIOUS PAGE NEXT PAGE DETAIL

(5)

特開平5-202449

8

ターとして実際に使用される温度が最高900°Cであれば4重量%未満のAl含有量、それ以上の温度で使用する場合は4重量%以上が必要であるが、その効果を十分発揮させるためには、最低でも1重量%以上の含有が必要である。

【0026】ここで、Al含有量が6重量%以上の合金を溶製する場合は韌性が低く製造していくため、板厚0.2mm程度に圧延加工が可能な適当な組成の合金にメッキなどの方法によりAlを付着させ、熱処理によりAlを拡散させて合金鋼の成分を調整してもよい。しかし、10重量%を超えて含有させると、合金鋼の韌性が著しく低くなり、たとえAlメッキ法を用いたとしてもAlメッキ層の並設処理後に行われる箱圧延で割れを生じるため上限を10重量%とし、範囲を1~10重量%とした。

【0027】CおよびN: CおよびNは、フェライト系ステンレス鋼においては共に固溶限が小さく、主として炭化物、窒化物として析出し耐食性を劣化させるほか、鋼板の韌性および延性を著しく低下させる。特にNはAlと窒化物を形成し有効Al(固溶Al)を減少させるばかりでなく、巨大な窒化物が箱製造時の欠陥の原因となり歩止りを著しく劣化させるので、できるだけ少ない方が望ましいが、工業的、経済的な溶製技術を考慮して上限をC: 0.05重量%、N: 0.02重量%とした。

【0028】SiおよびMn: S: およびMnは、Al脱酸の予備脱酸剤として添加された場合鋼中に残存することがあるが、S: は酸化スケールの耐はくり性を低下させ、またMnは耐酸化性および耐食性を劣化させてるとともに少ない方がよいが工業的および経済的な溶製技術を考慮して、S: は0.5重量%以下、Mnは1.0重量%以下に限定した。

【0029】本発明は、上記元素を実質的な基本成分とする鋼に、下記元素群から必要に応じて1種または2種以上が添加される。

【0030】Ca: Caは、鋼中のSを固定して鋼を清浄にし耐酸化性および韌性を向上させる元素であり、またAl、O₂の融点を下げて精練時に生成したAl、O₂の浮上を促進して鋼中の介在物を少なくして韌性を向上させる元素であるが、鋼中に0.15重量%を超えて存在すると逆に耐酸化性が低下するために、その上限を0.05重量%とした。

【0031】Mg: Mgは、微量含有した場合には非常に緻密なAl、O₂スケールを生成させ耐酸化性を向上させる元素であるが、0.05重量%を超えて含有すると熱延性等の製造性が著しく低下するためにその上限を0.05重量%とした。

【0032】Laを除くランタノイド、Y、Hf: Laを除くNd、Sm等のランタノイド、YおよびHfは、Fe-Cr-Al合金に高温で生成する酸化皮膜の密着

性向上させることを通じて耐酸化性を向上させる効果を有する。しかし、Fe-Cr-Al合金に対する固溶限が小さい上に固溶限を超えて含有させると、粒界に析出して加工性を劣化させるため、それぞれ、上限をLaを除くランタノイド: 0.20重量%、Y: 0.50重量%、Hf: 0.30重量%とした。ここで、タンタノイドであるCeは耐酸化性向上効果が小さく、また多量に添加した場合にはLaの耐酸化性向上効果を減ずることがあるので、含有させない方が望ましい。

10 【0033】Nb、Ta、V: これらの元素は、AlNを形成してAlを消耗し耐酸化性を劣化させるNを無害化する効果を有するが、過剰に含有せると、これら元素の固溶量が増大し逆に耐酸化性を劣化させたり熱間および冷間での加工性を低下させるので上限を含有量の合計で1.0重量%とした。

【0034】次に、本発明の合金箱の製造方法について説明する。本発明合金は、大体の目安としてAl含有量が6重量%までは、通常の転炉法により溶製され溶融状態で成分調整を行い、鋼塊あるいはスラブに铸込まれ、

20 500~1300°Cの温度範囲内で圧下率5(%)以上の熱間圧延を行った後で焼純を行い、さらに冷間圧延と焼純を繰り返し行って、必要な厚さのコイルあるいは切板として製造される。

【0035】また、特にAl含有量が6重量%を超える場合などは、上述の製造方法でコイルあるいは切板を製造すると冷間での韌性が著しく低いため、歩止りが悪く大量生産には向かない。このような場合には、適当な組成の合金のコイルまたは切板を上記製造方法にて作製し、その表面にスパッタリング法やメッキ法、クラッド法などによりAlあるいはさらに必要元素を含有するAl合金を付着させたものを適切な熱処理によって元素を拡散させ均質とした後に冷間圧延と焼純を行って、本発明に規定される合金組成を有するコイルあるいは切板として製造する方法が採用される。

30 【0036】いずれの製造方法においても、圧延したままの状態で使用することができるが、焼純された最終製品を製造する場合には、低酸素分圧の不活性ガス雰囲気下あるいは還元ガス雰囲気下で光輝焼純(Bright annealing, BA)を行う。この理由は、酸化性ガス雰囲気下で焼純を行うと、合金中のAlが優先的に酸化されAl₂O₃スケールを形成して合金中のAlを消費し、かつハニカムの加工性が悪化するためである。

40 【0037】また、上記2種類の製造方法において、冷間圧延の圧下率を30%以上とし、かつ冷間圧延後の焼純を800~1200°Cの範囲で行うと、Bの耐高温脆化性向上の特性がより発揮される。なお、後者の製造方法においては、この製造条件は、Alまたはさらに必要元素を含有するAl合金を付着させる前のコイルまたは切板に対する冷間圧延およびこの冷間圧延後の焼純に対しても適用される。

50

(6)

特開平5-202449

9

【0038】これは、冷間圧延において圧下率を30%以上とすることにより材料内に十分な歪みを蓄積させ、さらに800°C以上の温度で焼純を行うことによりBの均一分散が図れるとともに再結晶時の結晶粒径を比較的細かくかつ均一とするためである。Bは上述のように粒界のエネルギーを減少させて耐高温脆化性を向上させると考えられるため、粒界に均一に偏析していることが望ましい。そのためにも上記の冷間圧延および焼純条件で製造することはBの効果を発揮させるためにも役立つ。

【0039】このような効果は冷間圧延と焼純の組み合せでは表現しにくい。その理由は、冷間圧延の焼純組織には集合組織の集積が顕著であるため、均一な組織が得られにくいためである。この種の合金鋼の場合、再結晶時の結晶粒径は保持時間によらず保持温度でほぼ決定される。1200°Cの高温で焼純を行った場合、結晶粒は約300μm以上に粗大化する。粗大化した結晶粒は、そのままで粒界面密度が小さくなるため高温脆化がおこりやすくなる。また、たとえさらに冷間圧延を施したとしても再結晶組織に影響を与える均一な組織となりにくい。結晶粒径が不均一な部分では、Bの粒界偏析の程度が偏るため、高温脆化に対して弱い部分が生じる。従って、焼純温度は1200°C以下とすべきである。

【0040】上記の製造条件は、最終圧延において圧下率30%以上の冷間圧延を施して作製された圧延したままの材料をハニカム加工した場合でも、その後のN1ろう付けにおいて800~1200°Cで1秒以上の熱処理が施される場合にも、同様の効果を有する。上記合金は、特に板厚1.2mm以下とした場合に従来材に比較し優れた耐酸化性と耐高温脆化性が得られ、排ガスコンバーター用のメタルハニカムとして最適な材料となる。

【0041】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0042】(実施例1) 第1表に本発明鋼と比較鋼の、板厚方向の平均化学成分を示す。

【0043】本発明合金14、18と比較合金8、10は、適切な組成のFe-Cr-Al合金板にA1をメッキし、不活性ガス中で拡散処理することにより第1表に示す目標組成の合金板を得、圧延率50%の冷間圧延を行って板厚50μmとし、950°Cで1分の光輝焼純を行って製造した。上記4種以外の合金は、真空溶解により溶製され、1200~900°Cの温度域で圧下率の合計が80%の熱間圧延、950°Cでの焼純、圧延率88%の冷間圧延後、950°C、30秒の焼純を行い、さらに冷間圧延と焼純を繰り返して板厚50μmにしたあと950°Cで1分の光輝焼純を行って製造した。

【0044】以上の供試材について以下の試験を行った。供試材の耐酸化寿命の評価は、しαとZrの複合含有による相乗効果によって寿命が延びたことを確認する

10

意味を含め、しα、Zr以外の成分をそのままにしてしαまたはZrを単独含有した比較材を製造して耐酸化寿命を測定し、その寿命の和に対して複合含有材の寿命が何倍になっているかを耐酸化寿命比として評価した。

【0045】ここで、耐酸化寿命とは、前記の板厚50μmのBA箱を1200°C、大気解放下で酸化時間と重量変化の関係を求め、重量変化が2.0mg/cm²となった時点の酸化時間で定義した。

【0046】また、A1含有量が4重量%未満の供試材については、0.005wt%Cr、0.005wt%N、1.8wt%Cr、3wt%Al、0.08wt%La、0.06wt%Ti、0.1wt%S、0.1wt%Mnを含有し残部Feおよび不可避的不純物よりなる合金鋼の耐酸化寿命を基準とした場合の供試材の耐酸化寿命比を絶対耐酸化寿命比と定義した。

【0047】A1含有量が4重量%以上の供試材については、0.005wt%Cr、0.005wt%N、2.0wt%Cr、5wt%Al、0.08wt%La、0.06wt%Ti、0.1wt%S、0.2wt%Mnを含有し残部Feおよび不可避的不純物よりなる合金鋼の耐酸化寿命を、基準とした場合の供試材の耐酸化寿命比を絶対耐酸化寿命比と定義し、評価の指標とした。

【0048】耐高温脆化性は、大気中での繰り返し酸化試験とエンジンベンチによる熱衝撃試験の2種類の試験方法で評価した。大気中での繰り返し酸化試験は材料のスクリーニングを行うために、またエンジンベンチによる熱衝撃試験はさらに材料の厳しい評価を行うために実施した。

【0049】大気中での繰り返し酸化試験には、各供試材の板厚50μm箱で製造した平板と波板を巻きあげてN1ろう付けを施して作製したハニカムを用いた。そして、A1含有量が4重量%以上の供試材に対しては1100°Cまでの昇温と常温までの降温を、またA1含有量が4重量%未満の供試材に対しては900°Cまでの昇温と常温までの降温を繰り返して行った。

【0050】また、エンジンベンチによる熱衝撃試験には、同じくろう付けまで完了したハニカムに、さらにY-A1、O₂と触媒金属を担持させたものを用いた。そして、エンジンのマニホールド位置にハニカムを設置して、ハニカムの中心で割温した場合に、A1含有量が4重量%以上の供試材に対しては最高1100°C、またA1含有量が4重量%未満の供試材に対しては最高900°Cとし、最低300°Cの短時間サイクルを繰り返すことにより行った。このとき、高温から300°Cまでの冷却過程は、エンジンブレーキ状態としてハニカムが短時間で急速に冷却されるように調整した。

【0051】耐高温脆化性の評価は、上記2種類の試験において従来材が割れを生じた繰り返し回数の2倍の回数まで試験を行い、試験後の解体調査によりハニカム箱の割れの有無により○×で評価した。さらに、耐高温脆

(7)

11

化性の向上をより定量的に評価するために、上記2種類の試験を数回行い、破損を生じるまでの平均繰り返し回数を求め、耐酸化性の評価の基準として用いた18Cr-3Al合金鋼と20Cr-5Al合金を、供試材のA1含有量に応じて割れを生じた平均繰り返し回数との比をとって耐高温脆化性比とした。

【0052】第2表に本発明例と比較例の耐酸化寿命比、絶対耐酸化寿命比、耐高温脆化性評価のために行った2種類の試験の試験後のハニカム破損の有無、耐高温脆化性比、そして信考欄に製造性を示した。

【0053】第3表の比較鋼において、アンダーラインは本発明の範囲外を示す。

【0054】比較鋼のうち、No. 5はLa含有量、No. 6はL₁a含有量および乙₁含有量、No. 7はCr₁含有量、No. 8はA1含有量がそれぞれ本発明の範囲を超えていたために熱間圧延ができず、箔まで加工できなかったものである。

【0055】また、比較鋼のうち、No. 16はL₁aを除くランタノイド含有量、No. 17はY含有量、N

特開平5-202449

12

o. 18はHf含有量、No. 19はT₁含有量がそれぞれ本発明の範囲を超えていたために熱間圧延ができず、箔まで加工できなかったものである。

【0056】また、比較鋼1~4と9~15、20~22はエンジンベンチの熱衝撃試験において耐酸化性が十分でないために異常酸化を起こしたり高温脆化したりしてハニカムが破損している。

【0057】さらに、比較鋼23~25はBを含有しているが同時にT₁を本発明範囲を超えて含有しているため耐高温脆化性に劣り、より厳しいエンジンベンチによる熱衝撃試験ではハニカムが破損している。

【0058】これに対し本発明鋼は、より厳しいエンジンベンチによる熱衝撃試験でもハニカムの破損がなく、かつ耐酸化寿命比および絶対耐酸化寿命比がすべて2.0以上であり、耐久性に優れた触媒コンバーター用材料であることがわかる。

【0059】

【表1】

特開平5-202449

(8)

14

第1表(その1)

木炭 番號	C	Si	Mn	Cr	Al	N	Zr	La	B	Ti	ラジオ ^{ランダ} ノイド、Y _{Hf}		Nb, Ta, V	Ca, Mg	Zr/Ra
											13	14			
1	0.05	0.14	0.20	20.2	5.03	0.055	0.083	0.053	0.0021						1.57
2	0.05	0.25	0.40	20.6	5.05	0.049	0.100	0.077	0.0025						1.03
3	0.02	0.20	0.18	25.0	1.5	0.017	0.460	0.193	0.0014						2.11
4	0.007	0.25	0.40	18.3	3.1	0.050	0.090	0.070	0.0020						1.29
5	0.008	0.12	0.19	18.5	3.1	0.070	0.080	0.039	0.0077						2.67
6	0.005	0.15	0.15	20.2	5.6	0.0030	0.080	0.080	0.0015						1.00
7	0.005	0.08	0.08	20.2	5.2	0.0070	0.080	0.080	0.0011						1.00
8	0.008	0.15	0.14	18.9	5.1	0.0051	0.081	0.080	0.0005						1.01
9	0.004	0.10	0.15	18.0	3.13	0.0046	0.081	0.080	0.0009						1.01
10	0.006	0.12	0.12	12.5	3.22	0.0022	0.079	0.082	0.0008						0.96
11	0.006	0.14	0.10	12.0	5.0	0.0048	0.080	0.082	0.0008						0.98
12	0.004	0.01	0.03	20.5	4.90	0.0070	0.144	0.106	0.0017	Hf: 0.15					1.07
13	0.002	0.15	0.24	19.8	4.40	0.0052	0.195	0.060	0.0066	Sm: 0.05, Y: 0.15					3.13
14	0.05	0.07	0.10	20.7	8.6	0.0030	0.080	0.110	0.0078	Y: 0.10					0.73
15	0.003	0.32	0.26	28.0	2.9	0.0022	0.684	0.120	0.0005	0.01					5.70
16	0.008	0.13	0.20	25.4	4.1	0.0070	0.030	0.170	0.0032	Y: 0.25, Hf: 0.07, Ta: 0.30, V: 0.10					0.18

[0060]

【表2】

令和平5-202449

(9)

16

15

第1表(その2)

本銘 番號	C	Si	Mn	Cr	Al	N	Zr	La	B	Ti	La ₂ O ₃ (モリブデン)		Nb, Ta, V	Ca, Mg	Zr/La
											Y:0.31	Y:0.32			
1.7	0.040	0.05	0.15	25.0	2.66	0.0070	0.020	0.012							3.29
1.8	0.038	0.07	0.08	20.2	3.90	0.0060	0.500	0.200	0.0082		Y:0.50	Y:0.52			2.50
1.9	0.007	0.25	0.39	17.6	4.98	0.0049	0.088	0.076	0.0021					Q:0.0010	1.17
2.0	0.005	0.16	0.14	19.9	5.54	0.0050	0.080	0.082	0.0014					Q:0.012	1.10
2.1	0.014	0.14	0.13	20.4	5.05	0.0077	0.161	0.023	0.0004					Q:0.048	5.80
2.2	0.005	0.08	0.08	21.2	5.12	0.0070	0.080	0.083	0.0012		M:0.08 Y:0.08	Hf:0.08		Q:0.050	0.96
2.3	0.007	0.26	0.38	18.5	5.17	0.0050	0.082	0.073	0.0022					Hf:0.0008	1.26
2.4	0.005	0.17	0.14	20.3	5.53	0.0050	0.080	0.081	0.0014					Hf:0.0020	1.08
2.5	0.014	0.14	0.14	19.7	4.84	0.0073	0.165	0.028	0.0058					Hf:0.050	5.82
2.6	0.005	0.08	0.08	20.5	5.21	0.0073	0.077	0.082	0.0011		M:0.07 Y:0.15	Hf:0.11		Hf:0.0005	0.93
2.7	0.004	0.12	0.10	19.9	4.78	0.0055	0.085	0.113	0.0021		M:0.05 Y:0.03	La:0.12		Ca:0.050	0.75
2.8	0.011	0.10	0.24	23.5	2.12	0.0048	0.120	0.035	0.0011	0.02	Y:0.03	Sc:0.05	Nb:0.02	Ca:0.01	1.26
														Hf:0.0047	

[0061]

【表3】

特開平5-202449

(10)

18

第1表(その3)

試験 番号	C	Si	Mn	Cr	Al	N	Zr	La	B	Ti	元素(ランダム)		Nb, Ta, V	Ca, Mg	Zr/La
											Y _{RF}	Nb, Ta, V			
1	0.005	0.10	0.20	20.5	5.01	0.0054	—	0.072	0.0020	—	—	—	—	—	0
2	0.005	0.10	0.20	20.1	5.04	0.0048	0.078	—	0.0022	—	—	—	—	—	1.02
3	0.005	0.25	0.40	20.2	5.06	0.0055	0.105	0.083	—	—	—	—	—	—	—
4	0.005	0.11	0.20	20.0	4.98	0.0022	—	0.081	—	0.001	—	—	—	—	0
5	0.006	0.10	0.11	19.8	5.00	0.0038	0.050	0.250	—	—	—	—	—	—	0.20
6	0.006	0.08	0.10	20.1	4.98	0.0033	1.500	0.269	0.0010	—	—	—	—	—	5.88
7	0.007	0.14	0.15	23.3	4.96	0.0020	0.171	0.023	0.0058	—	—	—	—	—	5.86
8	0.007	0.16	0.15	19.3	11.90	0.0072	0.064	0.023	0.0002	—	—	—	—	—	1.85
9	0.005	0.39	0.15	20.2	3.50	0.0081	—	—	—	0.05	—	10.07	—	—	—
10	0.008	0.25	0.35	20.6	7.80	0.0120	—	—	—	—	Nb:0.10 Cr:0.15	—	—	—	—
11	0.006	0.13	0.20	22.1	6.60	0.0050	0.080	0.060	—	—	Y:0.10	—	—	—	1.88
12	0.005	0.39	0.20	23.4	6.20	0.0070	0.040	0.040	—	0.20	Nb:0.09	—	—	—	0
13	0.006	0.26	0.16	25.0	5.23	0.0050	0.300	0.020	—	—	—	—	—	—	16.0
14	0.007	0.15	0.20	20.1	5.20	0.0070	—	0.120	—	—	Nb:0.05	—	—	—	0
15	0.005	0.38	0.28	25.4	6.20	0.0070	0.250	—	—	0.20	Y:0.30	—	—	—	—

[0062]

【表4】

特開平5-202449

20

(11)

19

第1表(その4)

H鋼 番	C	Si	Mn	Cr	Al	N	Zr	La	B	Ti	液相線温度 K, °C		Nb, Ta, V	Ca, Mg	Zr/La
											Nb, Ta, V	Ca, Mg			
1.6	0.005	0.15	0.15	19.9	5.82	0.0038	0.078	0.0038	0.0015		Nb:0.10, Ce:0.10, Sm:0.04				0.95
1.7	0.005	0.15	0.15	20.0	5.41	0.0038	0.082	0.080	0.0015		Y:0.65				1.03
1.8	0.005	0.15	0.15	19.6	5.46	0.0038	0.078	0.083	0.0016		Hf:9.34				0.95
1.9	0.004	0.18	0.11	20.2	5.00	0.0050	0.070	0.031	—		0.64		Nb:0.35, V:0.32		0.77
2.0	0.006	0.25	0.40	18.3	3.45	0.0048	0.050	0.070	0.015		Tb:0.50				1.29
2.1	0.008	0.25	0.40	20.0	5.01	0.0048	0.110	—	—						0
2.2	0.005	0.26	0.40	21.0	5.03	0.0055	—	0.130	—						
2.3	0.015	0.15	0.12	20.6	5.10	0.0700	0.150	0.063	0.0084	0.05	Ce:0.02, V:0.10	Nb:0.26			5.00
2.4	0.006	0.11	0.22	20.2	6.30	0.070	0.650	0.040	0.0010	0.30		Nb:0.01			16.25
2.5	0.007	0.25	0.37	17.2	5.61	0.0053	0.093	0.070	0.0021	0.10	Nb:0.05, Ce:0.02, Sm:0.03, Hf:0.07	Nb:0.12, V:0.03, Ce:0.0008, Sm:0.0008			1.44

[0063]

【表5】

(12)

特開平5-202449

21

22

第 2 級(その1)

本質的鋼種	耐酸化 寿命比	絶対耐酸化 寿命比	大気中繰り返し酸化試験		色 表 鋼 試 験		純度、その他
			ハニカム破損の 有無 ¹⁾	耐高温 脆性比	ハニカム破損の 有無 ¹⁾	耐高温 脆性比	
1	2.7	2.0	○	5	○	5	
2	3.0	2.8	○	5	○	5	
3	2.8	2.4	○	5	○	5	
4	2.7	2.1	○	5	○	5	
5	3.4	2.0	○	5	○	5	
6	3.0	3.2	○	5	○	5	
7	3.2	3.1	○	5	○	5	
8	3.1	3.0	○	5	○	5	
9	3.0	2.1	○	5	○	5	
10	2.8	2.3	○	5	○	5	
11	3.0	2.8	○	5	○	5	
12	3.2	3.0	○	5	○	5	
13	2.5	2.2	○	5	○	5	
14	3.2	3.8	○	5	○	5	
15	2.4	2.0	○	5	○	5	
16	2.6	2.0	○	5	○	5	
17	2.7	3.0	○	5	○	5	
18	2.6	3.8	○	5	○	5	
19	3.0	2.6	○	5	○	5	
20	3.1	3.1	○	5	○	5	
21	2.3	3.1	○	5	○	5	
22	3.1	3.1	○	5	○	5	
23	3.2	2.2	○	5	○	5	
24	2.2	2.2	○	5	○	5	
25	3.0	3.1	○	5	○	5	
26	2.7	2.8	○	5	○	5	
27	2.4	2.4	○	5	○	5	

* | ○: 破損なし ×: 破損あり

[0064]

[表6]

(13)

特開平5-202449

23

24

第2表(その2)

比較編No.	耐酸化 寿命比	絶対耐酸化 寿命比	大気中繰り返し酸化試験		熱衝撃試験		製造性、その他
			ハニカム破損の 有無 ¹⁾	耐高温 脆性比	ハニカム破損の 有無 ¹⁾	耐高温 脆性比	
1	1.0	1.2	×	1.2	×	0.8	
2	1.0	0.6	×	0.5	×	0.5	
3	3.0	2.9	×	1.3	×	1.1	
4	0.8	1.0	×	1.0	×	1.0	
5							熱間圧延不可
6							熱間圧延不可
7							熱間圧延不可
8							熱間圧延不可
9	1.0	0.6	×	0.5	×	0.5	
10	1.0	1.8	×	1.0	×	1.2	
11	2.7	3.7	×	1.6	×	1.3	
12	1.0	1.8	×	0.5	×	0.3	
13	1.8	2.6	×	0.9	×	1.1	
14	1.0	1.1	×	1.9	×	1.3	
15	1.0	1.9	×	0.5	×	0.7	
16							熱間圧延不可
17							熱間圧延不可
18							熱間圧延不可
19							熱間圧延不可
20	2.7	2.1	×	1.1	×	1.0	
21	1.0	1.0	×	1.0	×	1.1	
22	1.0	1.0	×	1.0	×	1.2	
23	2.4	2.4	○	>5	×	1.6	
24	2.3	2.2	○	>5	×	1.1	
25	3.0	2.6	○	>5	×	1.0	

*1 ○:破損なし ×:破損あり

【0065】(実施例2)第3表に示す本発明の合金A, B, Cについて、耐高温脆化性に及ぼす製造条件の影響を明らかとするために、次に示すI~IVの4種類の製造条件で箔を作製した。

【0066】<製造条件>

I) 真空溶解により溶製し、1200~900°Cの温度域で圧下率の合計が80%の熱間圧延、950°Cでの焼純、圧下率88%の冷間圧延後、950°C、1分の焼純を行い、さらに冷間圧延と同じ950°Cの焼純を繰り返して板厚50μmにしたBA材。これは本発明の製造方法である。

II) 真空溶解により溶製し、1200~900°Cの温度域で圧下率の合計が80%の熱間圧延、950°Cでの焼純を行った後、研削と溶解研磨によって板厚65μmとし、圧延率23%の冷間圧延焼純と950°C、1分の光輝焼純を行って板厚50μmとしたBA材。これは圧下率が本発明の範囲より小である。

III) 真空溶解により溶製し、1200~900°Cの温度域で圧下率の合計が80%の熱間圧延、950°Cでの焼純、圧下率88%の冷間圧延後、750°C、1分の焼

純を行い、さらに冷間圧延と同じ750°Cの焼純を繰り返して板厚50μmにしたBA材。これは焼純温度が本発明の範囲より小である。

IV) 真空溶解により溶製し、1200~900°Cの温度域で圧下率の合計が80%の熱間圧延、950°Cでの焼純、圧下率88%の冷間圧延後、1250°C、1分の焼純を行い、さらに冷間圧延と同じ1250°Cの焼純を繰り返して板厚50μmにしたBA材。これは焼純温度が本発明の範囲より大である。

【0067】第4表に、耐高温脆化性に及ぼす各製造条件の影響を調査した結果を示した。第4表より、製造工程において、圧下率30%以上の冷間圧延を施したのち800~1200°Cの範囲で焼純を行った本発明例!

40は、耐高温脆化比が5以上になっているが、この条件を満たさないII, III, IVの場合には、4, 5以下となっている。従って、本発明の方法によりBの耐高温脆化性をより発揮させることができることがわかる。

【0068】

【表7】

25

(14)

特開平5-202449

26

第 3 表

合金No.	C	Si	Mn	Cr	Al	N	Zr	La	B	Zr/La
A	0.005	0.10	0.20	20.2	5.08	0.0055	0.083	0.053	0.0021	1.57
B	0.002	0.20	0.18	25.0	1.5	0.0017	0.40	0.19	0.0014	2.11
C	0.008	0.12	0.10	18.5	3.1	0.0070	0.080	0.030	0.0077	2.67

[0069]

【表8】

(15)

特開平5-202449

27

28

第4表

対象合金 (第1表 の 合金)	大気中繰り返し試験			熱衝撃試験 ハニカム破損の有無*	耐高温脆性比 ハニカム破損の有無*	耐高温脆性比 ハニカム破損の有無*
	A	B	C			
I	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
II	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
III	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
IV	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○

* 1 ○: 破壊なし
X: 破壊あり

【0076】

【発明の効果】本発明は、Fe-Cr-Al合金のLaとZr含有量の比を限定することにより、従来考えられていたLaあるいはZrの単独含有の耐酸化寿命の単純な和ではなく、それぞれの寿命の和以上の耐酸化寿命を実現させることができるとともに、Bを適量含有させることにより、厳しい熱衝撃によっても破壊しない触媒コンバーター用メタルハニカムを提供することができる。また、本発明により、特に900°Cを超える高温で優れた耐酸化性と耐久性を示す材料を提供できる。本発明の合金は、自動車などの触媒コンバーター用材料をはじめ

40 とした、耐熱用材料としての最適な合金であり、特に0.2mm以下の箱として優れた性能を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 0.005wt% C, 0.005wt% N, 20wt% Cr, 5wt% Al, 0.2wt% Si, 0.2wt% Mn、残部Fe、La、Zrおよび不可避的不純物よりなる合金においてLa単独含有、Zr単独含有およびLaとZrの複合含有した場合の1200°C、大気中における50μm箱の酸化時間に対する重量変化を示したグラフである。

50 【図2】 0.005wt% C, 0.005wt% N,

(15)

特開平5-202449

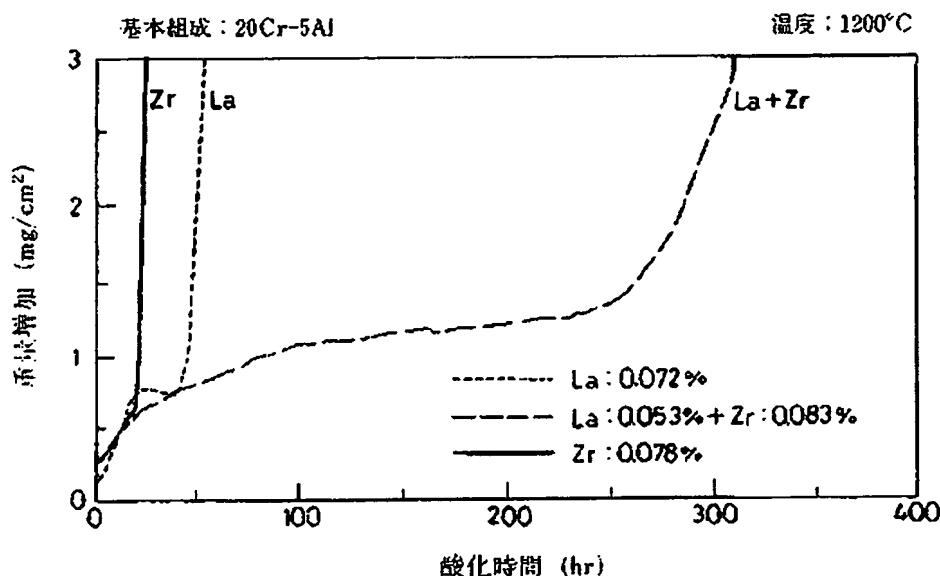
29

20wt%Cr, 5wt%Al, 0.2wt%Si, 0.2wt%Mn, 残部Feおよび不可避的不純物よりなる合金の板厚50μmの浴の耐酸化寿命比と[Zr重量%] / [La重量%]の値との関係を, La: 0.01~0.2重量%, Zr: 0.01~1.0重量%の範囲で示したグラフである。

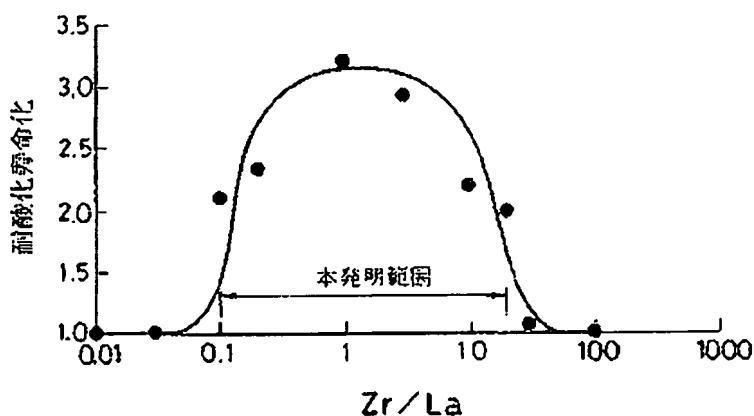
30

* [図3] 0.005wt%C, 0.005wt%N, 20wt%Cr, 5wt%Al, 0.1wt%La, 0.1wt%Zr, 0.25wt%Si, 0.4wt%Mn, 残部Feおよび不可避的不純物よりなる合金に, Bを含有させた時の耐高温酸化性比に及ぼすB含有量の影響を示したグラフである。

【図1】



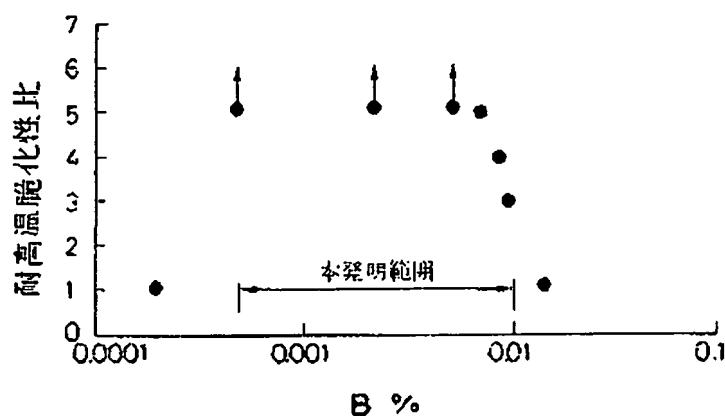
【図2】



(17)

特開平5-202449

【図3】



フロントページの続き

(51) Int.CI.

C 21 D 9/46
C 22 C 38/18

識別記号

序内整理番号

P

F I

技術表示箇所

(72)発明者 河 雄 良 和

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 宮 横 亮 夫

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究本部内